

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3536066 A1

⑯ Aktenzeichen: P 35 36 066.6  
⑯ Anmeldetag: 9. 10. 85  
⑯ Offenlegungstag: 17. 4. 86

⑯ Int. Cl. 4:  
**C 07 C 91/40**  
C 07 C 93/04  
A 61 K 7/13  
C 09 B 51/00  
D 06 P 1/19  
D 06 P 1/32  
D 06 P 3/14  
C 07 D 263/20

Behördeneigentum

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

09.10.84 FR 84.15498

⑯ Anmelder:

L'Oréal, Paris, FR

⑯ Vertreter:

Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,  
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

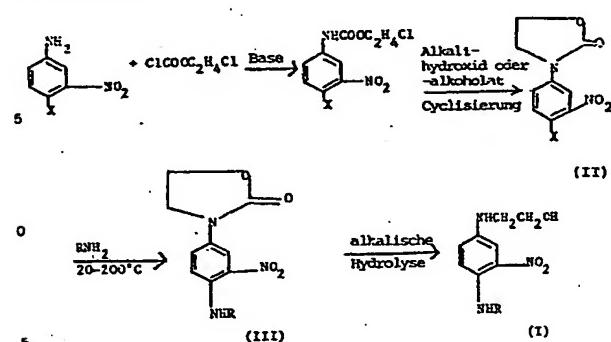
⑯ Erfinder:

Lang, Gerard, Saint-Gratien, FR; Junino, Alex,  
Livry-Gargan, FR

⑯ N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine, Verfahren zu deren Herstellung und derartige Verbindungen  
enthaltende Färbemittel

Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren  
für N,N'-disubstituierte p-Phenylen diamine der allgemeinen  
Formel I. Dieses Verfahren verläuft gemäß dem nachste-  
henden Schema:

schenverbindungen der allgemeinen Formeln II und III sowie  
Nitro-p-phenylen diamine, worin R einen niedrigen Alkoxyal-  
kylrest, einen niedrigen Polyhydroxyalkylrest oder einen  
niedrigen Aminoalkylrest bedeutet sowie diese Nitro-p-  
phenylen diamine enthaltende Färbemittel für Keratinfasern.



Darin bedeutet X ein Halogenatom und R einen niedrigen  
Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest,  
einen niedrigen Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen Ami-  
noalkylrest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen  
Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyal-  
kylrest mono- oder disubstituiert sein kann und wobei das  
Stickstoffatom Teil eines Heterocyclus sein kann.  
Gegenstand der Erfindung sind auch die Oxazolidon-Zwi-

DE 3536066 A1

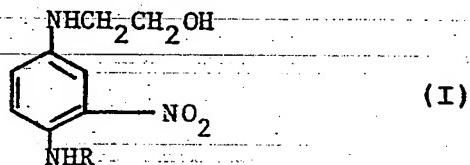
DE 3536066 A1  
AVAILABLE COPY

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten  
Nitro-p-phenylen diaminen der allgemeinen Formel I

10



15

worin

20

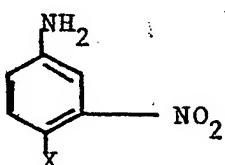
R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxy-alkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein kann, wobei das Stickstoffatom außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann, bedeutet,

25

dadurch gekennzeichnet, daß man

30

- a) in einer ersten Stufe ein 4-Halogen-3-nitro-anilin der Formel:



35

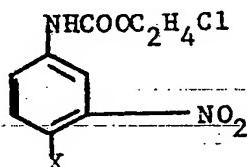
worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein

1 M/26 187

5

Chlor- oder Fluoratom darstellt,  
mit  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat in einem polaren  
organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer  
anorganischen oder organischen Base als Säure-  
fänger zu einer Verbindung der allgemeinen  
Formel

10



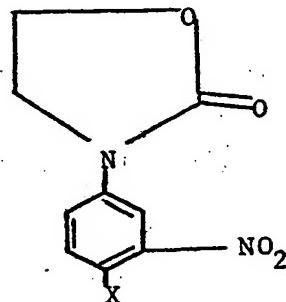
15

umsetzt, worin  $X$  die oben angegebenen Bedeutun-  
gen besitzt, und  
diese Verbindung in einem organischen Lösungs-  
mittel, wie einem niedrigen  $C_1-C_4$ -Alkohol, in  
Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder  
-alkoholats zu einem N-(4-Halogen-3-nitrophenyl)-  
20 oxazolidon der allgemeinen Formel II

20

25

(II)



30

cyclisiert, worin  $X$  die oben angegebenen Bedeu-  
tungen besitzt;

35

b) in einer zweiten Stufe ein Oxazolidon der all-

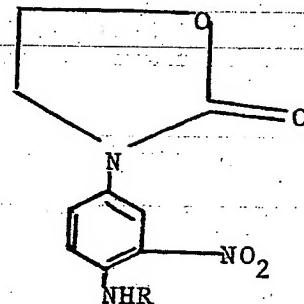
1 M/26 187

5

gemeinen Formel II mit einem primären Amin  $\text{RNH}_2$ ,  
worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen be-  
sitzt, bei einer Temperatur von  $20 - 200^\circ\text{C}$ , ge-  
gebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln,  
wie Wasser oder niedrige  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkohole, zu  
einer Verbindung der allgemeinen Formel III

10

15



20

kondensiert, worin R die zuvor angegebenen Be-  
deutungen besitzt; und

25

c) in einer dritten Stufe eine Verbindung der oben  
gezeigten allgemeinen Formel III, gegebenenfalls  
in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels,  
wie eines niedrigen  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkohols, zu einer  
Verbindung der allgemeinen Formel I alkalisch  
hydrolysiert, welche man gegebenenfalls in Form  
eines kosmetisch verträglichen Salzes isoliert.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß X ein Fluoroatom dar-  
stellt.

35

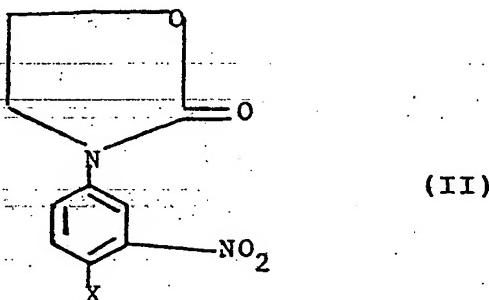
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß R einen Methyl-,

1 M/26 187

Ethyl-,  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\gamma$ -Hydroxypropyl-,  $\beta,\gamma$ -Di-hydroxypropyl-, Methoxyethyl-, Aminoethyl- oder  
5  $\beta$ -Diethylaminoethylrest bedeutet.

4. Oxazolidone der allgemeinen Formel II

10



15

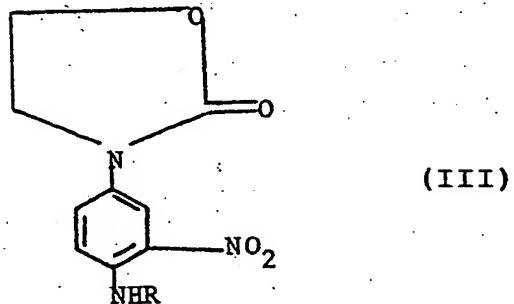
worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, bedeutet.

20

5. Oxazolidone nach Anspruch 4, worin X ein Fluoratom bedeutet.

6. Oxazolidone der allgemeinen Formel III

25



30

35 worin R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen

1 M/26 178

5 Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein kann und wobei das Stickstoffatom auch Bestandteil eines Heterocyclus sein kann, bedeutet.

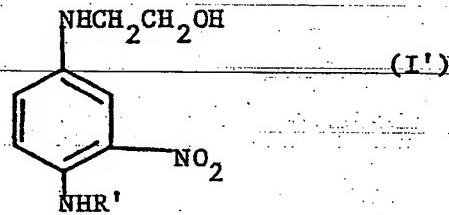
10

7. Oxazolidone der allgemeinen Formel III nach Anspruch 6, worin R einen Methyl-, Ethyl-,  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\gamma$ -Hydroxypropyl-,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl-, Aminoethyl- oder  $\beta$ -Diethylaminoethylrest bedeutet.

15

8. N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine der allgemeinen Formel I'

20



25

worin R' einen niedrigen Alkoxyalkylrest, einen niedrigen Polyhydroxyalkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest bedeutet, und die kosmetisch verträglichen Salze davon.

30

9. N,N'-dibustituierte Nitro-p-phenylen diamine nach Anspruch 8, worin R' den Methoxyethyl-,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl- oder Aminoethylrest bedeutet.

35

10. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, dadurch gekennzeichnet,

1 M/26 178

n e t , daß es in einem Lösungsmittelmilieu mindestens ein N,N'-disubstituiertes Nitro-p-phenylen-  
5 diamin der allgemeinen Formel I' gemäß Anspruch 8 oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon ent-  
hält.

11. Färbemittel nach Anspruch 10, dadurch ge-  
10 kennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I' enthält, worin R einen  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl- oder Aminoethylrest bedeutet.

15 12. Färbemittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch  
gekennzeichnet, daß es in einem kosmetisch verträglichen Milieu 0,001 - 5 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 - 2 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I' oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon enthält.  
20

13. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH zwischen 3 und 11,5 liegt.

25 14. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lösungsmitteln um Wasser, niedrige Alkanole, aromatische Alkohole, Polyole, Glykole und deren Ether oder um Mischungen davon handelt.  
30

15. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem kosmetische Adjunktien enthält, die ausgewählt sind unter anionischen, kationischen,  
35

1 M/26 178

nicht-ionischen und amphoteren grenzflächenaktiven  
Mitteln oder Mischungen davon, Verdickungsmitteln,  
5 Dispergiermitteln, Penetrationsmitteln, Sequestrier-  
mitteln, filmbildenden Mitteln, Puffer, Parfüms,  
alkalisch- oder sauermachenden Mitteln.

16. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 zur  
10 Direktfärbung von Humanhaaren, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es außerdem weitere  
Direktfarbstoffe enthält, die ausgewählt sind unter  
Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Nitro-  
derivaten der Benzolreihe, die sich von denjenigen  
15 der allgemeinen Formel I' unterscheiden.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 in Form  
einer Wasserwellotion, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es als wäßrige, alkoholi-  
20 sche oder wäßrig-alkoholische Lösung vorliegt, die  
mindestens ein kosmetisches Harz enthält.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 zum Oxi-  
dationsfärben, dadurch gekenn-  
25 zzeichnet, daß es außerdem mindestens einen  
Precursor für den Oxidationsfarbstoff enthält.

19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß sein pH zwischen  
30 7 und 11,5 liegt und daß es außerdem ein Reduktions-  
mittel enthält.

PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER DR. WERNER KINZEBACH

DR. ING. WOLFRAM BÜNTE (1958-1976)

3536066

8

REITSTÖTTER-KINZEBACH & PARTNER  
POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

PATENTANWÄLTE  
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM  
EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON: (089) 2 71 68 63  
CABLES: PATMONDIAL MÜNCHEN  
TELEX: 05215208 ISAR D  
TELEKOP: (089) 271 60 63 (GR. II + III)  
BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40

München, den 9.10.1985

UNSERE AKTE: M/26 187  
OUR REF:

BETREFF:  
RE

N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen-  
diamine, Verfahren zu deren Herstellung  
und derartige Verbindungen enthaltende  
Färbemittel

1 M/26 187

5

10

Die Erfindung betrifft N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylendiamine, Verfahren zu deren Herstellung und derartige Verbindungen enthaltende Färbemittel.

15

zum Direktfärbeln von Haaren oder zum Oxidationsfärbeln, um den Haaren komplementäre Reflexe zu verleihen, kann man bekanntlich Nitrobenzolderivate und insbesondere Nitro-p-phenylendiamine einsetzen, die an den Amino-

20 gruppen mono-, di- oder trisubstituiert sind.

Auch sind bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen bekannt.

25

So beschreibt beispielsweise die FR-PS 1 051 605 die Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen-diaminen. Dabei wird Glykolchlorhydrin mit Nitro-p-phenylendiamin umgesetzt. Dieses Verfahren führt im allgemeinen zu einer Mischung von Verbindungen, welche den mono-, di- und trisubstituierten Nitro-p-phenylen-diaminen entsprechen. Dieses Gemisch enthält neben dem Nitro-p-phenylendiamin verschiedene Derivate, die schwierig aus dem Reaktionsmilieu abzutrennen sind.

30

35 In der FR-PS 1 310 072 ist ein mehrstufiges Verfahren

1 M/26 187

10

zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylendiaminen beschrieben, bei dem man zuerst ein  
5 1-Alkylamino-2-nitro-4-aminobenzol tosyliert, dann mit dem Chlorhydrin von Glykol oder von Glycerin umsetzt und schließlich 1-Alkylamino-2-nitro-4-(N-hydroxyalkyl,  
N-p-toluolsulfonyl)-aminobenzol zu 1-Alkylamino-2-nitro-4-hydroxyalkylaminobenzol hydrolysiert.

10

Dieses Verfahren ist langwierig und kostenintensiv und führt zu Produkten von geringer Reinheit.

In der FR-PS 1 581 135 ist die Herstellung von N-substituierten oder N,N,N'-trisubstituierten Nitro-p-phenylendiaminen beschrieben. Dabei wird das Fluoratom von 4-Fluor-3-nitroanilin oder von 4-Fluor-3-nitro-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilin durch ein primäres oder sekundäres Amin substituiert. Die Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylendiaminen ist in dieser Patentschrift nicht näher erläutert, da die Herstellung dieser Verbindungen komplizierter ist und mehrere Stufen erforderlich macht. So ist es erforderlich, wie dies in den FR-PSen 1 565 261 und 1 575 821 beschrieben ist, zuerst 4-Fluor-3-nitroanilin zum 4-Fluor-3-nitro-N-tosyl-anilin zu tosylieren. Diese Verbindung wird dann mit Glykolchlorhydrin alkyliert. Anschließend wird das Fluoratom durch ein primäres Amin substituiert. Zum Schluß wird eine Hydrolyse mit Schwefelsäure durchgeführt, um 20 ein N,N'-disubstituiertes Nitro-p-phenylendiamin zu erhalten. Dieses Verfahren ist langwierig und kostenintensiv und führt ebenfalls zu Produkten mit geringer Reinheit.

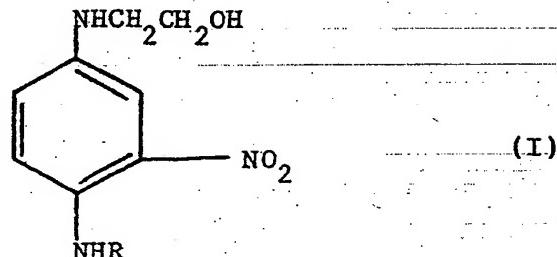
35 Es sollte daher ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-

1 M/26 187

disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen bereitgestellt werden, das einfach und schnell durchzuführen ist und 5 das zu reineren Produkten führt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen der allgemeinen Formel I

10



15

worin

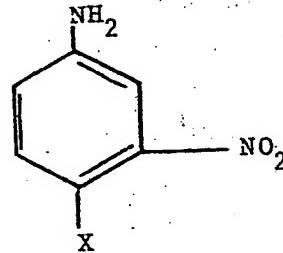
R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe 20 durch einen niedrigen Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein kann, wobei das Stickstoffatom außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann,

bedeutet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

25

a) in einer ersten Stufe ein 4-Halogen-3-nitroanilin der Formel:

30



35

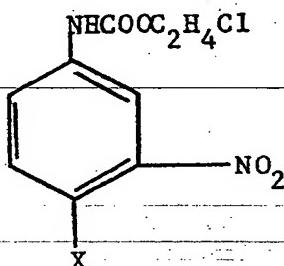
worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, darstellt,  
mit  $\beta$ -Chloorethylchlorformiat in einem polaren organi-

1 M/26 187

schen Lösungsmittel, vorzugsweise Dioxan, in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base als Säurefänger zu einer Verbindung der allgemeinen Formel

5

10



umgesetzt, worin X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und

15

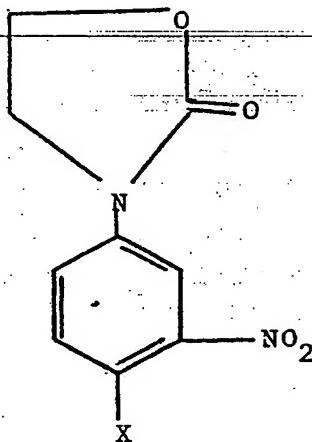
diese Verbindung in einem organischen Lösungsmittel, wie einem niedrigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder -alkoholats zu einem

N-(4-Halogen-3-nitrophenyl)-oxazolidon der allgemeinen Formel II

20

25

(II)



30 cyclisiert, worin X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt;

b) in einer zweiten Stufe ein Oxazolidon der allgemeinen Formel II mit einem primären Amin RNH<sub>2</sub>, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, bei

35

1 M/26 187

13

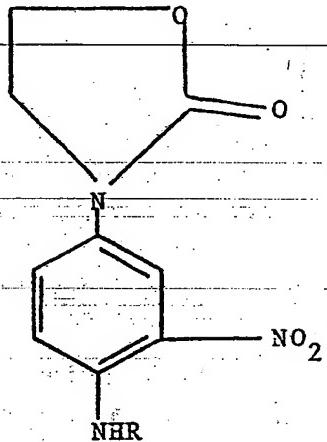
5 einer Temperatur von 20-200°C, vorzugsweise von 25-100°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Wasser oder niedrige

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, zu einer Verbindung der allgemeinen

Formel III

10

15



(III)

kondensiert, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt; und

20 c) in einer dritten Stufe eine Verbindung der oben gezeigten allgemeinen Formel III, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie eines niedrigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, zu einer Verbindung der allgemeinen Formel I alkalisch hydrolysiert, welche man gegebenenfalls in Form eines kosmetisch verträglichen Salzes isoliert.

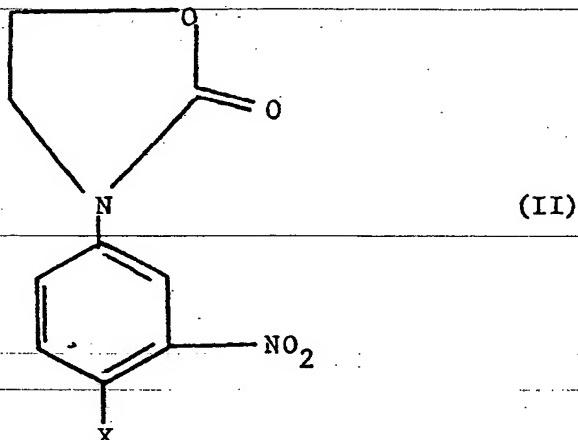
25

Gegenstand der Erfindung sind auch Oxazolidon-Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel II

30

35

5

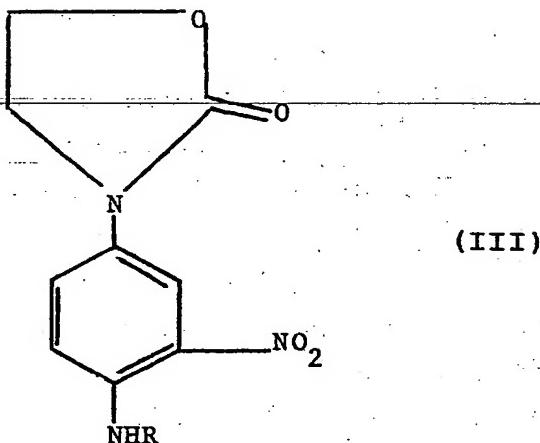


10

(II)

- 15 worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, bedeutet, sowie die Oxazolidone der allgemeinen Formel III

20



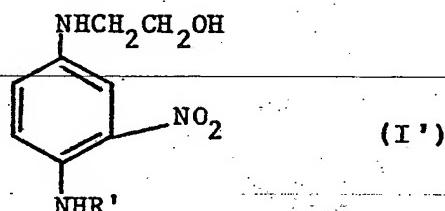
25

(III)

- worin R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen  
 30 Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxy-  
 alkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen  
 Aminogruppe durch einen niedrigen Alkylrest oder einen  
 niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder  
 disubstituiert sein kann, und wobei das Stickstoffatom  
 35 außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann, bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind ferner neue N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine der allgemeinen  
5 Formel I'

10



worin R' einen niedrigen Alkoxyalkylrest, einen niedri-  
gen Polyhydroxyalkylrest oder einen niedrigen Amino-

15 alkylrest bedeutet, sowie die kosmetisch verträglichen  
Salze dieser Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Färbemittel für  
Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in  
20 einem Lösungsmittelmilieu eine ausreichende Menge min-  
destens eines N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen-  
diamins der oben gezeigten allgemeinen Formel I' oder  
ein kosmetisch verträgliches Salz davon enthält.

25 Unter einem niedrigen Alkylrest oder einem niedrigen  
Alkoxyrest wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung  
ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-  
atomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ver-  
standen.

30

Als Ausgangsverbindung im erfindungsgemäßen Herstel-  
lungsverfahren kann man 4-Fluor-3-nitroanilin oder  
4-Chlor-3-nitroanilin einsetzen. Vorzugsweise setzt  
man jedoch 4-Fluor-3-nitroanilin ein, da diese Ver-  
35 bindung zu besseren Ausbeuten führt.

1 M/26 187

Erfindungsgemäß bevorzugte Reste R für die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind Methyl-, Ethyl-, β-Hydroxyethyl-, γ-Hydroxypropyl-, β,γ-Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl-, Aminoethyl- und β-Diethylaminoethylreste.

Besonders bevorzugte Reste R' der Verbindungen der allgemeinen Formel I' sind Methoxyethyl-, β,γ-Dihydroxypropyl- und Aminoethylreste.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten in einem Lösungsmittelmilieu mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I' oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon und können zum Direktfärben von Keratinfasern oder zum Oxidationsfärben derartiger Fasern eingesetzt werden. Im letzteren Fall verleihen die Verbindungen der allgemeinen Formel I' der durch die oxidierende Entwicklung von Oxidationsfarbstoffprecursoren erhaltenen

20 Basisfärbung komplementäre Reflexe.

Diese Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05 - 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Das Lösungsmittelmilieu ist vorzugsweise ein kosmetischer Träger, der im allgemeinen aus Wasser besteht. Man kann jedoch auch organische Lösungsmittel zu diesen Mitteln geben, um diejenigen Verbindungen zu lösen, die nicht ausreichend wasserlöslich sind. Zu diesen Lösungsmitteln zählen niedrige Alkanole, wie Ethanol und Isopropanol, aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, Polyole, wie Glycerin, Glykole und Glykolether, wie 2-Butoxyethanol oder 2-Ethoxyethanol, Etylenglykol, Propylenglykol, Di-

ethylenglykolmonomethylether und -monoethylether sowie die analogen Produkte und deren Mischungen.

5

Die Lösungsmittel sind vorzugsweise in einem Anteil von 1 - 75 Gew.-%, und insbesondere von 5 - 50 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

10 Diese Mittel können anionische, kationische, nicht-ioni-  
sche oder amphotere grenzflächenaktive Mittel oder deren  
Mischungen enthalten. Diese grenzflächenaktiven Produkte  
sind in Anteilen von 0,5 - 55 Gew.-% und vorzugsweise  
von 4 - 40 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht des Mittels.

15 Die Mittel können verdickt sein, und zwar vorzugsweise  
mit Natriumalginat, Gummiarabikum, Cellulosederivaten,  
wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxy-  
propylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, und  
verschiedenen Polymeren mit verdickenden Eigenschaften,  
wie insbesondere die Acrylsäurederivate. Man kann auch  
anorganische Verdickungsmittel einsetzen, beispielsweise  
Bentonit. Diese Verdickungsmittel sind vorzugsweise in  
einem Anteil von 0,5 - 10 Gew.-% und insbesondere von  
0,5 - 2 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht  
des Mittels.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel können außerdem verschiedene  
üblicherweise in Haarfärbemitteln eingesetzte Adjuvantien  
und insbesondere Penetrationsmittel, Dispergiermittel,  
Sequestriermittel, filmbildende Mittel, Puffer und  
Parfüms enthalten.

25 30 35 Diese Mittel können in verschiedenen Formen vorliegen,

1 M/26 187

beispielsweise als Flüssigkeit, Creme oder Gel oder in jeder anderen zur Durchführung von Haarfärbungen geeigneten Form. Sie können außerdem in Aerosolflakons in Gegenwart eines Treibmittels konditioniert sein.

Der pH-Wert der Färbemittel kann zwischen 3 und 11,5 und vorzugsweise zwischen 5 und 11,5 liegen. Man stellt den gewünschten Wert mit Hilfe von alkalischmachenden Mitteln, wie Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxiden, Alkanolaminen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Alkylaminen, wie Ethylamin oder Triethylamin, oder mit Hilfe eines sauermachenden Mittels, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, ein.

20 Dienen die erfindungsgemäßen Mittel zum Einsatz in einem Verfahren zum Direktfärben von Haaren, dann können sie neben den erfindungsgemäßen Verbindungen weitere Direktfarbstoffe, wie Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe, wie beispielsweise 1,4,5,8-Tetraaminoanthra-chinon, oder Nitrofarbstoffe der Benzolreihe enthalten, welche sich von den Verbindungen der allgemeinen Formel I unterscheiden.

30 Die Konzentration dieser weiteren Direktfarbstoffe, die neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel I' vorliegen, kann 0,001 - 5 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

35 Diese in einem Färbeverfahren zum Direktfärben eingesetzten Mittel lässt man nach dem Auftragen 5 - 50 min

1 M/26 187

19

auf die Keratinfasern einwirken. Dann spült man die Fasern, wäscht sie gegebenenfalls und spült erneut, und  
5 trocknet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Haarlotionen zum Durchführen von Wasserwellen eingesetzt werden, um den Haaren eine leichte Färbung bzw. Tönung oder Re-  
10 flexe zu verleihen und um den Sitz der Wasserwelle zu verbessern. In diesem Fall liegen die Mittel in Form von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen vor, die mindestens ein kosmetisches Harz enthalten. Man trägt sie auf zuvor gewaschene feuchte  
15 Haare auf und spült. Gegebenenfalls rollt man die Haare auf Lockenwickler auf. Anschließend trocknet man. Bei den in den Wasserwellotionen eingesetzten kosmetischen Harzen handelt es sich insbesondere um Polyvinylpyrrolidon, Crotonsäure-Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon-  
20 Vinylacetat-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Butylvinylether-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymere sowie um jedes andere kationische, anionische, nicht-ionische oder amphotere Polymer, das gewöhnlich in derartigen Mitteln eingesetzt wird. Diese kosmetischen  
25 Harze machen 0,5 - 4 Gew.-% und vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mittel aus, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Dienen die erfindungsgemäßen Mittel zum Oxidationsfärben,  
30 was die Entwicklung mit Hilfe eines Oxidationsmittels beinhaltet, dann setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I' im wesentlichen dazu ein, um der endgültigen Färbung Reflexe zu verleihen.

35 Diese Mittel enthalten somit Precursoren für Oxidations-

1 M/26 187

farbstoffe neben mindestens einem Nitrofarbstoff der allgemeinen Formel I und gegebenenfalls weiteren Direkt-  
5 farbstoffen.

Sie können beispielsweise p-Phenyldiamine enthalten,  
dazu zählen z.B.: p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin,  
2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenyldiamin,  
10 2,6-Dimethyl-3-methoxy-p-phenyldiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenyldiamin, N,N-(β-Hydroxyethyl)-p-phenyldiamin sowie 4-N,N-(Ethyl, carbamylmethyl)-aminoanilin sowie die Salze davon.

15 Sie können außerdem p-Aminophenole enthalten, wie beispielsweise: p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 3-Chlor-4-aminophenol oder 2-Methyl-4-aminophenol sowie deren Salze.

20 Sie können auch o-Aminophenol enthalten.

Ferner können außerdem heterocyclische Derivate vorhanden sein, beispielsweise 2,5-Diaminopyridin oder 7-Aminobenzomorpholin.

25 Die erfindungsgemäßen Mittel können zusammen mit den Precursoren für die Oxidationsfarbstoffe gut bekannte Kuppler enthalten.

30 Zu derartigen Kupplern zählen beispielsweise: m-Diphenole, m-Aminophenole und deren Salze, m-Phenyldiamine und deren Salze, m-Acylaminophenole, m-Ureido-phenole und m-Carbalkoxyaminophenole.

35 Als weitere Kuppler, die in den erfindungsgemäßen Mit-

teln eingesetzt werden können, kann man zudem nennen:  
a-Naphthol, Kuppler, welche eine aktive Methylengruppe  
5 aufweisen, wie Diketoverbindungen und Pyrazolone, und  
heterocyclische Kuppler, die sich von Pyridin oder Benzo-  
morpholin ableiten.

Diese Mittel enthalten neben den Precursoren für die  
10 Oxidationsfarbstoffe auch Reduktionsmittel, die in  
einem Anteil von 0,05 - 3 Gew.-% vorhanden sind, be-  
zogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die Precursoren für die Oxidationsfarbstoffe können in  
15 den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Konzentration  
von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,03 - 2  
Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht  
des Mittels. Die Kuppler können außerdem in Anteilen  
von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,015 - 2 Gew.-%  
20 vorhanden sein. Der pH-Wert dieser Mittel zum Oxidations-  
färbten beträgt vorzugsweise 7 - 11,5 und wird mit Hilfe  
von den zuvor definierten alkalischmachenden Mitteln  
eingestellt.

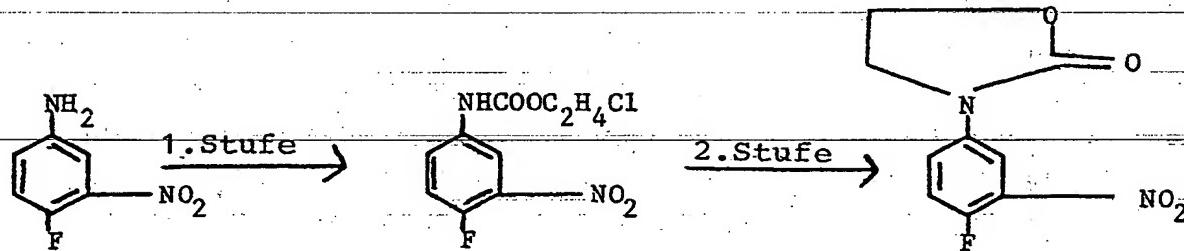
25 Das Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesondere  
für Humanhaare, bei dem eine Entwicklung mit Hilfe eines  
Oxidationsmittels stattfindet, besteht darin, daß man  
das Färbemittel, das einen erfindungsgemäßen Farbstoff  
zusammen mit Farbstoffprecursoren enthält, aufträgt,  
30 insbesondere auf die Haare. Die Färbung kann sich dann  
langsam in Gegenwart von Luftsauerstoff entwickeln.  
Vorzugsweise setzt man jedoch ein chemisches Entwicklungs-  
system ein. Am häufigsten verwendet man dazu Wasserstoff-  
peroxid, Harnstoffperoxid und Persalze. Insbesondere ver-  
wendet man eine 6%ige Wasserstoffperoxidlösung.

Nachdem man das Mittel zusammen mit dem Oxidationsmittel auf die Kerasinfasern aufgetragen hat, lässt man 10 - 15 min, vorzugsweise 15 - 30 min einwirken. Danach spült man die Keratinfasern. Diese Fasern wäscht man gegebenenfalls mit einem Shampoo und spült sie erneut. Anschließend trocknet man.

- 10 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

15 Herstellung von N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon



- 25 1. Stufe: Kondensation von  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat mit 4-Fluor-3-nitroanilin.

Eine Mischung aus 0,4 Mol (62,4 g) 4-Fluor-3-nitroanilin und 0,22 Mol (22 g) Calciumcarbonat in 190 ml Dioxan erhitzt man auf  $90^\circ\text{C}$ . Man gibt 0,44 Mol (45,5 ml)

- 30  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat zu, röhrt nach Ende der Zugebung 10 min bei  $100^\circ\text{C}$ , gibt 20 ml Wasser zum Reaktionsmilieu, filtriert die Lösung zur Entfernung eines Harzes und gießt das Filtrat auf 500 ml Eiswasser. Man filtriert das erhaltene Präzipitat ab, wäscht es mit Wasser und 35 trocknet im Vakuum, wobei man 133 g des gewünschten Pro-

-15-

dukts erhält, das zusammen mit 1 Mol Dioxan kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Benzol schmilzt das Produkt bei 74°C.

Analyse für  $C_9H_8N_2O_4FCl$ :

	C	H	N	Cl
ber.: 10	41,14	3,05	10,66	13,52
gef.: 10	40,92	3,10	10,71	13,31

2. Stufe: Herstellung von N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon.

Das in der ersten Stufe erhaltene Produkt suspendiert man in 400 ml Ethanol und gibt auf einmal 0,4 Mol (72 g) einer Lösung von 30% Natriummethylat in Methanol zu. Nach 5-minütigem Rühren erreicht die Temperatur des Reaktionsmilieus 46°C. Man beobachtet die Bildung eines Präzipitats. Nach 10-minütigem weiteren Rühren saugt man das Präzipitat ab, wäscht mit Ethanol und dann mit Wasser und Ethanol und erhält nach Trocknen im Vakuum 77 g des erwarteten Produkts, das bei 135°C schmilzt.

Analyse für  $C_9H_7N_2O_4F$ :

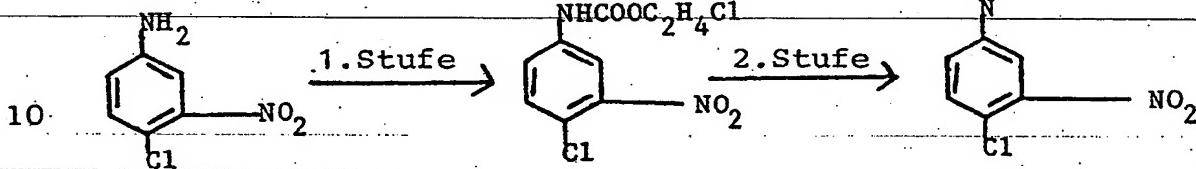
	C	H	N
ber.: 25	47,79	3,10	12,39
gef.: 25	47,61	3,19	12,41

30

35

Beispiel 2

5



1. Stufe: Kondensation von  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat mit 4-Chlor-3-nitroanilin.

15.

Man verfährt wie in Beispiel 1 (1. Stufe) beschrieben.

Die Behandlung von 0,6 Mol (103,5 g) 4-Chlor-3-nitroanilin führt nach Umkristallisation aus einer Dimethylformamid/Wasser-Mischung zu 0,57 Mol (160 g) des erwarteten Produkts, das bei  $114^\circ\text{C}$  schmilzt.

Analyse für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ :

	C	H	N	O	Cl
ber.:	38,73	2,89	10,04	22,93	25,41
gef.:	38,70	2,96	9,95	23,02	25,57

2. Stufe: Herstellung von N-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-oxazolidinon.

30 Man gibt 0,56 Mol (159,1 g) des in der 1. Stufe erhaltenen Produkts in 650 ml Ethanol von  $96^\circ$ . Eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser, die man durch Lösen von 0,69 Mol (27,6 g) Natriumhydroxidpastillen in 170 ml Wasser erhält, tropft man dann zu, wobei man die Temperatur bei  $20 - 25^\circ\text{C}$  hält.

35.

1 M/26 187

25

Nach Ende der Zugabe röhrt man eine weitere halbe Stunde. Nach Abkühlen des Reaktionsmilieus saugt man das Präzipitat ab. Man erhält nach erneutem Verseifen in Wasser bis zur Neutralität, Waschen mit Isopropanol und Trocknen bei  $55^{\circ}\text{C}$  im Vakuum ein Produkt, das man aus einer Dimethylformamid/Wasser-Mischung umkristallisiert. Das Produkt schmilzt dann bei  $160^{\circ}\text{C}$ .

10

Analyse für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$ :

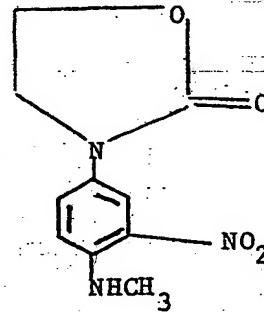
	C	H	N	O	Cl
ber.:	44,55	2,90	11,60	26,38	14,61
gef.:	44,44	3,00	11,72	26,20	14,84

15

Beispiel 3Herstellung von N-(4-Methylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon

20

25



Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon (hergestellt in Beispiel 1) in 45 ml einer 33%igen Lösung von Methylamin in Alkohol. Nach 2,5-stündigem Rühren bei  $20^{\circ}\text{C}$  gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser. Man saugt das Präzipitat ab, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet dann im Vakuum. Man erhält 0,049 Mol (11,85 g) des gewünschten Produkts, das bei  $192^{\circ}\text{C}$  schmilzt.

1 M/26 187

26

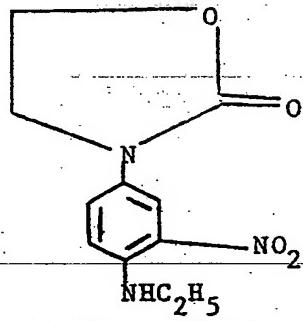
Analyse für  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ :

	C	H	N	O
ber.: 5	50,63	4,64	17,72	27,00
gef.: 5	50,41	4,69	17,64	26,86

Beispiel 4

10 Herstellung von N-(4-Ethylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon

15



- 20 Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon (hergestellt in Beispiel 1) in 45 ml einer 33%igen Ethylaminlösung in Wasser. Man erhitzt die Suspension 1 h auf 95°C. Man beobachtet, daß sich ein Präzipitat bildete, das man nach Gießen des Reaktions-
- 25 milieus auf eine Eis/Wasser-Mischung absaugt. Nach Waschen mit Ethanol und Trocknen schmilzt das erhaltene Produkt bei 140°C.

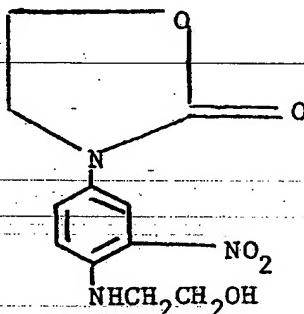
Analyse für  $C_{11}H_{13}N_3O_4$ :

	C	H	N	O
ber.: 30	52,59	5,18	16,73	25,50
gef.: 30	52,48	5,20	16,70	25,80

Beispiel 5

- 5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

10



- 15 Man gibt 0,31 Mol (70 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon in 280 ml Monoethanolamin. Die Mischung erhitzt man auf einem siedenden Wasserbad. Es bildet sich schnell ein Präzipitat. Das Reaktionsmilieu gießt man auf 600 ml Eiswasser.

20

- Nach Absaugen des Präzipitats, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum erhält man 0,29 Mol (77,5 g) des erwarteten Produkts, das bei 184°C schmilzt.

- 25 Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	49,44	4,87	15,73	29,96
gef.:	49,37	4,79	15,82	29,92

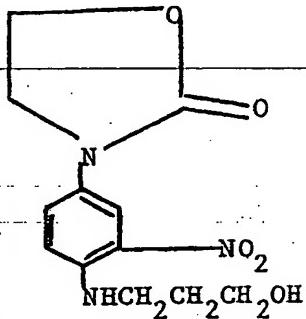
30

35

Beispiel 6

Herstellung von N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

10



15 Man gibt 0,02 Mol (4,5 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon in 10 ml 3-Aminopropan-1-ol. Man erhitzt 1 h auf 95°C und gießt die Mischung dann auf 100 ml Eiswasser, das mit Salzsäure versetzt ist. Man saugt das so erhaltene orangene Präzipitat ab und behandelt 20 es in Wasser. Das Präzipitat schmilzt bei 159°C.

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	51,24	5,38	14,94	28,44
gef.:	51,13	5,41	14,97	28,20

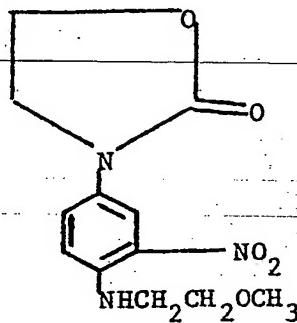
30

35

Beispiel 7

- 5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

10



- 15 Man gibt 0,025 Mol (5,65 g) Fluoroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 1, in 23 ml Methoxyethylamin. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 95°C, röhrt 10 min und gießt dann auf Eis. Man saugt das erhaltene Präzipitat ab und wäscht mit Wasser und anschließend 20 mit Alkohol. Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im Vakuum schmilzt das Präzipitat bei 148°C.

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	51,24	5,34	14,95	28,47
gef.:	51,21	5,31	15,12	28,25

Beispiel 8

30

- Herstellung von N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

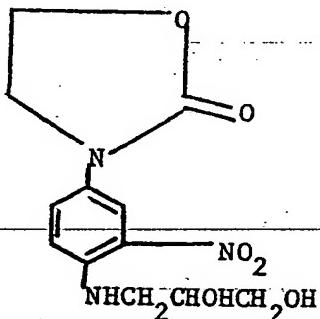
- Man gibt 0,2 Mol (48,5 g) Chloroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 2, in 100 ml 3-Aminopropan-1-ol. Man erhitzt 2,5 h auf 95°C, gießt das Reaktionsmilieu auf 100 g

Eis, das mit 8 ml konzentrierter HCl versetzt ist, saugt ab, wäscht und trocknet. Das erhaltene Präzipitat (0,053 Mol; 14,8 g) schmilzt bei 159°C. Es ist mit dem gemäß Beispiel 6 erhaltenen Produkt identisch.

Beispiel 9

10 Herstellung von N-[4-( $\beta$ , $\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

15



20

Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) Fluoroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 1, in 45 ml einer Lösung von 3-Amino-1,2-propandiol. Man erhitzt 1,5 h auf 95°C, gießt die Lösung auf Eis, saugt das Präzipitat ab, wäscht und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,048 Mol (14,2 g) eines rot-orangenen Produkts, das nach Umkristallisation aus Ethanol bei 150°C schmilzt.

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:

30

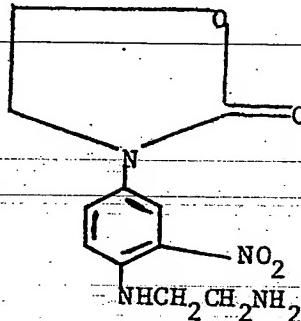
	C	H	N	O
ber.:	48,48	5,05	14,14	32,32
gef.:	48,45	5,15	14,25	32,15

35

Beispiel 10

5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

10



15

Zu 45 ml reinem Ethyldiamin gibt man im Kalten unter Röhren 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon. Die Temperatur erreicht 75°C. Man gießt das Reaktionsmilieu auf Eis. Man saugt das Präzipitat ab, 20 wäscht es mit Wasser und mit Alkohol. Nach Umkristallisation schmilzt das Präzipitat bei 162°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	49,62	5,26	21,05	24,06
gef.:	49,53	5,32	21,22	24,25

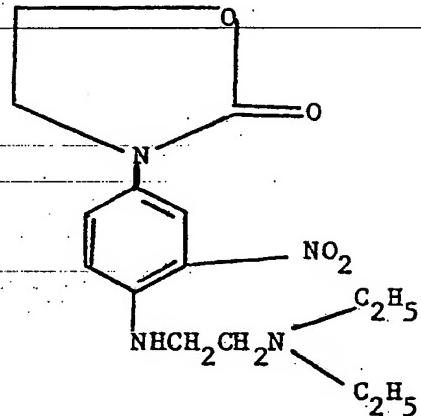
30

35

Beispiel 11

5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Diethylaminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

10



15

Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) Fluoroxazolidon, hergestellt  
20 gemäß Beispiel 1, in 45 ml N,N-Diethylaminoethylamin.

Man röhrt 1,5 h bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsmilieu auf Eis, saugt das gebildete Präzipitat ab, wäscht es mit Wasser und dann mit Ethanol und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,049 Mol (16 g) eines  
25 Produkts mit einem Schmelzpunkt von 124°C.

Analyse für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	55,90	6,83	17,39	19,88
gef.:	56,02	6,87	17,59	20,04

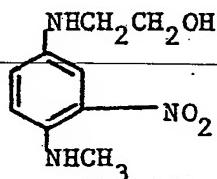
1 M/26 187

33

Beispiel 12

- 5 Herstellung von 1-Methylamino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



15

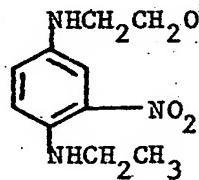
Man gibt 0,04 Mol (9,5 g) N-(4-Methylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 3, in eine Lösung aus 27 ml 3N NaOH und 10 ml Ethanol von 95°. Man erhitzt 2 h auf einem siedenden Wasserbad, gießt die Lösung auf Eis, saugt das Präzipitat ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,038 Mol (8 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 114°C.

20

Beispiel 13

- Herstellung von 1-Ethylamino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

25



30

Man behandelt 0,04 Mol (10,04 g) N-(4-Ethylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 4, wie in Beispiel 12 beschrieben und erhält 0,039 Mol (8,8 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 106°C.

35

1 M/26 187

-26-

314

3536066

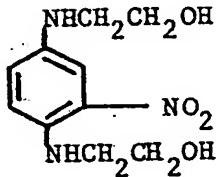
Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>:

	C	H	N	O
5	ber.: 53,33	6,67	18,67	21,33
	gef.: 53,13	6,69	18,81	21,50

Beispiel 14

- 10 Herstellung von 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

15



Man behandelt 0,2 Mol (53,4 g) N-[4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 5, mit 135 ml 3N NaOH-Lösung, die mit 55 ml Ethanol von 96° versetzt ist. Man erhält 0,18 Mol (44,2 g) des gewünschten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 107°C.

25

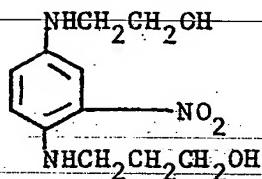
80

35

Beispiel 15

5 Herstellung von 1-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



15 Man gibt 0,02 Mol (5,1 g) N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 6 oder 8, zu 22 ml einer 2N NaOH-Lösung. Man erhitzt 30 min auf 80°C, worauf das gewünschte Produkt aus dem Reaktionsmilieu kristallisiert.

20 Nach Abkühlen saugt man das Präzipitat ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum. Man erhält 0,016 Mol (4 g) eines Produkts mit einem Schmelzpunkt von 90°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	51,76	6,66	16,47	25,10
gef.:	51,70	6,74	16,45	25,11

30

35

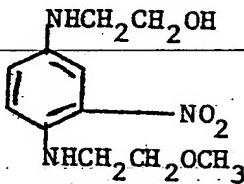
1 M/26 187

36

Beispiel 16

5 Herstellung von 1-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-  
( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



15 Man gibt 0,02 Mol (5,6 g) N-[4-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-  
 3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 7,

zu 13,5 ml einer 3N NaOH-Lösung und 5,6 ml Ethanol von  
 96°.

20 Man erhitzt die Suspension 15 min auf 95°C, gießt dann  
 auf Eis, saugt das erhaltene Präzipitat ab, wäscht es  
 mit Eiswasser und trocknet im Vakuum. Nach Umkristalli-  
 sation aus Benzol schmilzt das Produkt bei 68°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	51,76	6,67	16,47	25,10
gef.:	51,58	6,64	16,48	24,89

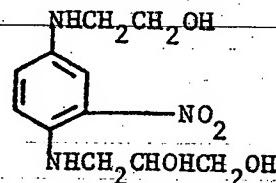
30

35

Beispiel 17

- 5 Herstellung von 1-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



Man gibt 0,04 Mol (11,9 g) N-(4-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß

- 15 Beispiel 9, zu 27 ml einer NaOH-Lösung, die mit 12 ml Ethanol von 96° versetzt ist. Man erhitzt 45 min auf einem siedenden Wasserbad, gießt das Reaktionsmilieu auf Wasser und extrahiert dann mit Ethylacetat. Man gibt eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Ethanol  
zu. Man saugt das gebildete Hydrochlorid ab und wäscht es mit Ethylacetat. Durch Behandlung mit Ammoniak von 22° Be (21,60%) erhält man ein Produkt, das nach Umkristallisation aus Ethanol bei 102°C schmilzt.

- 25 Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	48,7	6,27	15,50	29,50
gef.:	48,71	6,26	15,45	29,43

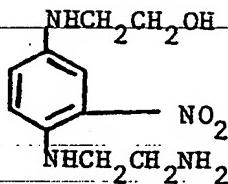
30

35

Beispiel 18

5 Herstellung von 1-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-2-nitro-4-  
( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



Man gibt 0,4 Mol (10,64 g) N-[4-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 10, zu 27 ml einer 3N NaOH-Lösung und 11 ml Ethanol von 96°. Man erhitzt 45 min auf 95°C, gießt die Lösung auf Eis, saugt das erhaltene Präzipitat ab und wäscht es mit Eiswasser. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 0,036 Mol (8,7 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 112°C.

Analyse für  $C_{10}H_{16}N_4O_3$ :

25

	C	H	N	O
ber.:	50,00	6,67	23,33	20,00
gef.:	49,79	6,77	23,56	20,30

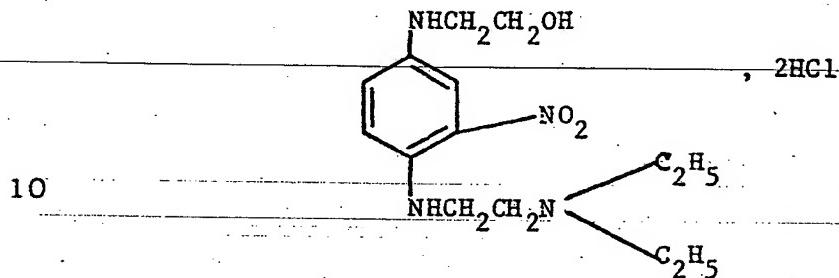
30

35

1 M/26 187

Beispiel 19

- 5 Herstellung des Dihydrochlorids von 1-( $\beta$ -Diethylamino-  
ethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzols



Man gibt 0,04 Mol (12,9 g) N-[4-(N,N- $\beta$ -Diethylaminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt ge-  
mäß Beispiel 11, in 27 ml 3N NaOH-Lösung und 12 ml  
15 Ethanol von 96°. Man erhitzt 45 min auf 95°C und gießt  
Ethanol von 96°. Man erhitzt 45 min auf 95°C und gießt  
das Reaktionsmilieu auf Eis.

Das gewünschte Produkt extrahiert man mit Ethylacetat.

20 Man gibt Salzsäure zur Ethylacetatphase, filtriert und isoliert das Dihydrochlorid. Man erhält 0,037 Mol (13,7 g).

Das mit NaOH in Wasser potentiometrisch bestimmte Molekulargewicht beträgt 369,5.

Berechnetes Molekulargewicht für  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ : 369,5.

Analyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ :

30

	C	H	N	O	Cl
ber.:	45,53	7,05	15,18	13,00	19,24
gef.:	45,51	7,11	15,43	13,22	19,04

35

1 M/26 187

Anwendungsbeispiel 1

Man stellt folgende Färbemischung her:

5

1-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)aminobenzol (Verbindung des Beispiels 16) 0,02 g

Monoethanolamin mit 20 Gew.-% 5 g

2-Butoxyethanol 10 g

10 CELLOSIZE W.P.O3, Fa. UNION CARBIDE  
(Hydroxyethylcellulose) 2 g

Ammoniumlaurylsulfat 5 g

Wasser qsp 100 g

pH: 10,1

15 Diese Mischung lässt man 20 min bei 28°C auf entfärbte Haare einwirken. Sie verleiht diesen nach Shampooieren und Spülen folgende Färbung: 7 YR 6,8/2,5 gemäß dem Munsell-System.

20

Anwendungsbeispiel 2

Man stellt folgende Färbemischung her:

25 1-( $\beta$ , $\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol  
(Verbindung des Beispiels 17) 0,5 g

Alkohol von 96° 10 g

Triethanolamin 0,5 g

CELLOSIZE W.P.O3, Fa. UNION CARBIDE  
(Hydroxyethylcellulose) 2 g

30 Alkyl(talg)dimethylhydroxyethylammonium-chlorid 2 g

Wasser qsp 100 g

pH: 5

35 Man lässt diese Mischung 20 min bei 28°C auf dauer gewell-

1 M/26 187

té graue Haare einwirken. Sie verleiht diesen nach Shampooieren und Spülen folgende Färbung:

5 1,8 RP 3,6/3,1 gemäß dem Munsell-System.

#### Anwendungsbeispiel 3

Man stellt folgende Färbemischung her:

10

1-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol (Verbindung des Beispiels 18) 1 g

2-Butoxyethanol 15 g

CARBOPOL 934 (Fa. GOODRICH CHEMICALS)  
(vernetzte Polyacrylsäure) 2 g

15

Wasser qsp 100 g

pH: 9,5

Man lässt diese Mischung auf zu 90% weiße natürliche Haare 30 min bei 28°C einwirken. Sie verleiht diesen nach

20

Shampooieren und Spülen folgende Färbung:

3,8 RP 2,9/3,3 gemäß dem Munsell-System.

#### Anwendungsbeispiel 4

25

Man stellt folgende Färbemischung her:

1-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol (Verbindung des Beispiels 16) 0,5 g

Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymer  
(Vinylacetat 90%, Crotonsäure 10%,  
Molekulargewicht: 45 000 - 50 000) 2 g

Alkohol zu 96° 50 g

Ammoniak mit 22° Be (21,6%) q.s. pH = 9

Wasser qsp 100 g

35

Man trägt diese Wasserwell-Lotion auf entfärbte Haare auf. Nach Trocknen besitzen die Haare eine helle Parma-färbung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**